

Aplicación de Nanomateriales para la Valorización de Recursos Biomásicos

Resumen: En el presente trabajo, se evaluó la oxidación catalítica en fase líquida del ácido 4-hidroxi-3-metoxicinámico, uno de los principales monómeros fenólicos presentes en la pared celular de las plantas. Se empleó H₂O₂ como oxidante verde, y como catalizador sólido un material nanoestructurado del tipo MCM-41 modificado con un contenido de cobre del 3,46% p/p (Cu-MCM-41). El catalizador fue sintetizado empleando el método de intercambio ion-plantilla (TIE) y luego caracterizado por adsorción de N₂, XRD, UV-Vis-RD, ICP-OES y SEM. El producto mayoritario de la reacción de oxidación fue el 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído, el cual reviste gran importancia a nivel industrial ya que es el principal componente del aroma a vainilla. Para aumentar el rendimiento a este producto se evaluaron dos solventes, uno aprótico y otro prótico: acetonitrilo y etanol. Empleando etanol y el silicato Cu-MCM-41 se obtuvo, una conversión del 12% a las 7 horas de reacción con 54% de selectividad a producto.

Palabras Claves: Nanomateriales; Residuos agrícolas; Vainillina.

Abstract: This work deals with the liquid phase catalytic oxidation of 4-hydroxy-3-methoxycinnamic acid, one of the main phenolic monomers found in plant cell-walls. H₂O₂ was used as green oxidant, and a nano-structured material of the family MCM-41 modified with a copper content of 3.46% w/w (Cu-MCM-41) was employed as solid catalyst. The catalyst was synthesized by the template-ion exchange (TIE) method and then characterized by N₂ adsorption, XRD, UV-Vis-RD, ICP-OES y SEM. The major product of the oxidation reaction was 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde, which is industrially relevant as the main component of the vanilla scent. To increase the yield of this product, two different solvents were evaluated, one of them aprotic and the other protic: acetonitrile and ethanol. Using ethanol and Cu-MCM-41 silicate, the conversion reached values close to 12% at 7 hours of reaction with 54% selectivity to product.

Keywords: Nano-structured materials; Agricultural wastes; Vanillin.

Virginia M. Vaschetti, Analía L. Cánepa, Griselda A. Eimer, Sandra S. Casuscelli

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), Universidad Tecnológica Nacional (Facultad Regional Córdoba).

CONICET, Maestro López Esq. Cruz Roja. Ciudad Universitaria s/n, Córdoba, Argentina.

Mail: vvaschetti@frc.utn.edu.ar

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Es conocido que las industrias de la alimentación, agrícolas y forestales producen grandes volúmenes de residuos al año a nivel mundial, causando un serio problema para su eliminación (Rodríguez – Couto, 2008). Por esta razón, el reciclado de dichos residuos resulta indispensable.

Los residuos generados por las industrias mencionadas pueden clasificarse como material de tipo lignocelulósico. Éste conforma la pared celular de las plantas y vegetales, y consiste principalmente de tres componentes estructurales: polisacáridos (celulosa, hemicelulosa y pectina), compuestos minoritarios (minerales y proteínas), y compuestos fenólicos. Estos últimos se encuentran distribuidos en la pared celular actuando como monómeros de distintas estructuras químicas (Prinsen, 2010).

El ácido 4-hidroxi-3-metoxicinámico, también conocido como ácido ferúlico, es un componente natural presente en la pared celular de las plantas, el cual se encuentra unido covalentemente a polisacáridos por medio de enlaces éster (Panteli et al., 2010). Este compuesto exhibe una gran variedad de propiedades como antioxidante, antiinflamatorio, antimicrobiano, antialérgico, anticancerígeno, modulador de actividad enzimática, quelante de metales, entre otras (Kumar y Pruthi, 2014). De la misma manera, puede ser empleado para sintetizar compuestos aromáticos ampliamente utilizados como la vainillina.

La vainillina (4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído) es el componente principal del aroma a vainilla. Aunque más de 15000 ton de vainillina se producen cada año, menos del 1% corresponde a vainillina natural obtenida por extracción directa de la chaucha de vainilla, el resto es sintetizado a través de procesos químicos mucho más económicos (Walton et al., 2003). La vainillina sintética es utilizada ampliamente tanto en aplica-

ciones alimenticias como no alimenticias (Rivas Torres et al., 2009. Walton et al., 2003) y en la actualidad el 85% de su producción mundial se obtiene a partir de guayacol, mientras que el 15% restante es producido a partir de lignina. La vainillina sintética obtenida a partir de guayacol no posee prácticamente subproductos, sin embargo, esta ruta depende completamente de compuestos derivados del petróleo, lo cual implica una enorme desventaja frente a los requerimientos de procesos sustentables (Araújo et al., 2010). La vainillina también puede ser obtenida por oxidación de lignina, el inconveniente de este proceso es que requiere el empleo de altos pH, temperaturas y presión de O₂ (Rodrigues et al., 2009). Además, luego de la oxidación se necesitan varias etapas de separación para aislar el producto de la solución resultante, lo cual encarece el proceso. De esta manera, resulta interesante desarrollar nuevas metodologías sencillas, selectivas, pero al mismo tiempo, ambientalmente amigables para la producción de este compuesto altamente demandado.

El reto, por lo tanto, sería poder emplear el material lignocelulósico, en este caso proveniente de residuos agrícolas, como biomasa vegetal de manera tal que el ácido ferúlico pueda ser utilizado como materia prima para la obtención de vainillina, a través de un proceso compatible con el medio ambiente. De esta manera, sería interesante plantear al marlo del choclo (mazorca de maíz sin los granos) como fuente de ácido ferúlico. Esto, considerando que Argentina se encuentra dentro de los primeros productores mundiales de maíz [Pág. Web 1, Pág. Web 2] (contribuyendo Córdoba con el 38% de la cosecha total), y que la cantidad de marlo generado por esta actividad es importante, ya que cada 100 Kg de granos de maíz se producen 18 Kg de marlo (Torre et al., 2008. Dale y Kim, 2004). Además que una gran cantidad de marlo luego de la cosecha y

del procesamiento del maíz permanece sin utilizarse o es destinado a alimento animal.

La metodología propuesta de reacción pretende ser, como ya se ha mencionado, una alternativa amigable desde el punto de vista ambiental en concordancia con el marco establecido por el aprovechamiento de residuos. Por lo tanto se busca respetar los principios establecidos por la química verde, la cual hace referencia al diseño de productos químicos y procesos que reduzcan o eliminen el uso y generación de sustancias peligrosas.

La catálisis es uno de los pilares fundamentales de la química verde. La catálisis heterogénea, en particular, aborda los objetivos de la química verde facilitando la separación del producto y el catalizador, eliminando así la necesidad de emplear etapas posteriores de tratamiento y/o separación, a la vez que permite la reutilización del catalizador (Anastas et al., 2001). La incorporación de metales de transición como sitios activos en tamices moleculares mesoporosos del tipo MCM-41 ha sido un significativo avance para las reacciones de oxidación en fase líquida (Blasco et al., 1995; Morey et al., 2000). Este tamiz presenta un arreglo hexagonal de poros unidimensionales con distribución uniforme, una estructura altamente ordenada, elevada área superficial y muy buena estabilidad térmica. Así estos materiales han recibido gran interés como catalizadores en reacciones de oxidación de moléculas voluminosas (Casuscelli et al., 2008; Cánepa et al., 2011; Cánepa et al., 2013) ya que permiten una buena dispersión de la fase activa, así como también una gran accesibilidad a los sitios activos. En especial, los materiales mesoporosos modificados con cobre son candidatos prometedores dentro del campo de la catálisis debido fundamentalmente a las propiedades redox del metal y su bajo costo (Chanquía et al. 2012).

En este contexto, se plantea en este trabajo llevar a

cabo el proceso de oxidación selectiva en fase líquida de ácido ferúlico a vainillina, por la importancia que este producto reviste, mediante un sistema catalítico heterogéneo con peróxido de hidrógeno. El catalizador empleado para el estudio es un tamiz molecular mesoporoso tipo MCM-41, modificado con cobre y sintetizado mediante el método de intercambio ion – plantilla. Además, cabe aclarar que se emplea peróxido de hidrógeno como oxidante verde, ya que presenta la ventaja que sólo genera agua como subproducto y tiene un alto contenido de oxígeno activo.

METODOLOGÍA

2.1. Síntesis del catalizador

Los materiales mesoporosos tipo MCM-41 modificados con Cu, fueron preparados empleando el método de intercambio ion-plantilla (método TIE) (Chanquía et al. 2012). Se utilizó tetraetoxisilano (TEOS, Aldrich 98%) como fuente de silicio, y una solución de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr, Merck 99%) en agua destilada como agente director de estructura. El pH fue ajustado con hidróxido de sodio y como fuente de metal se utilizó nitrato cúprico hidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.2,5\text{H}_2\text{O}$, J.T.Baker 99,7%).

La composición molar de partida fue: $\text{OH}/\text{Si}=0,3$, $\text{surfactante}/\text{Si}=0,3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}=60$. En una síntesis típica, se mezclaron la solución de CTABr a pH ajustado y el TEOS durante 4 h bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente, seguido de 3 h a 70 °C. El sólido final (de color blanco) se filtró, lavó y secó a 60 °C durante toda la noche. Una vez obtenida la matriz de silicio, la misma fue agitada vigorosamente a temperatura ambiente durante 1 h junto a una solución de la fuente metálica en agua destilada. La mezcla resultante fue tratada a 80 °C durante 20

h en un reactor recubierto con teflón bajo presión autógena. El sólido final (de color azul) se filtró, lavó y secó a 60 °C durante una noche. Finalmente, el agente director de estructura se evacuó mediante calentamiento (2°C/min) hasta 500 °C bajo flujo de N₂ (45 mL/min) durante 6 h y posterior calcinación a 500 °C durante 6 h bajo flujo de aire (45 mL/min). Al material resultante (de color marrón) se lo denominó Cu-MCM-41.

Caracterización Físico-Química del Catalizador

La caracterización del material fresco evaluado en este trabajo se realizó mediante el empleo de las técnicas que se nombran a continuación. Difracción de Rayos X (XRD) a bajo y alto ángulo con el objeto de analizar la estructura del catalizador. La técnica fue realizada empleando un equipo Philips PW 3830. Espectroscopía de Ultravioleta - Visible con Reflectancia Difusa (UV-Vis-RD) con un Espectrofotómetro UV-Vis con esfera integrada para reflectancia difusa Jasco V-650, de manera de determinar el entorno de coordinación de las especies de cobre. Además, empleando un equipo VISTA-MPX CCP Simultaneous ICP-OES Varian, se llevó a cabo la Espectroscopía de Emisión Óptica por Acoplamiento Inductivo (ICP-OES) del material para calcular el contenido total de cobre en el catalizador. Se evaluó el área en m²/g del catalizador, por adsorción de N₂ empleando un equipo MICROMETRICS Pulso Chemisorb 2700. La topografía del material fue examinada utilizando un equipo JEOL JSM-6380LV, por medio de Microscopía Electrónica de Barrido.

Oxidación Catalítica del Ácido Ferúlico

Las reacciones de oxidación del ácido 4-hidroxi-3-metoxicinámico con H₂O₂ se llevaron a cabo bajo agitación

vigorosa en un sistema tipo batch conformado por un reactor de vidrio equipado con un agitador magnético y un condensador a reflujo, sumergido en un baño a 70 °C. En una reacción típica se empleó etanol absoluto (Biopack 99,5%) como solvente en una relación molar sustrato/oxidante 1:1 y Cu-MCM-41 como catalizador. Para seguir el avance de la reacción, se tomaron muestras a diferentes tiempos a través de una boca lateral, sin apertura del reactor. Las alícuotas se filtraron y analizaron por cromatografía gaseosa utilizando un cromatógrafo Agilent 7820 con Columna Capilar HP-1 y detector FID. El H₂O₂ remanente fue determinado por titulación iodométrica. La selectividad a producto fue calculada como (mmol producto/mmol productos totales) x 100. En tanto, la conversión del ácido se calculó como la relación entre los moles de reactivo consumido y los moles iniciales. El desempeño del catalizador fue evaluado mediante el Turn over number (TON), calculado como los moles convertidos de sustrato por mol de metal presente en el catalizador.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del Catalizador

El patrón XRD para el material Cu-MCM-41, sintetizado por el método TIE, puede observarse en la Figura 1. El mismo exhibe una señal intensa a bajo ángulo a los 2,2°, además de una señal débil entre los 3,5° y 5°, características de los materiales mesoporosos de la familia M_{41S}. Los resultados del XRD a alto ángulo en la región entre 34° y 40° se muestran insertados en la Figura 1. Pueden observarse dos señales débiles y anchas a los 35,4° y 38,5°, las cuales son características de la presencia de partículas pequeñas de CuO (Chanquía et al. 2012).

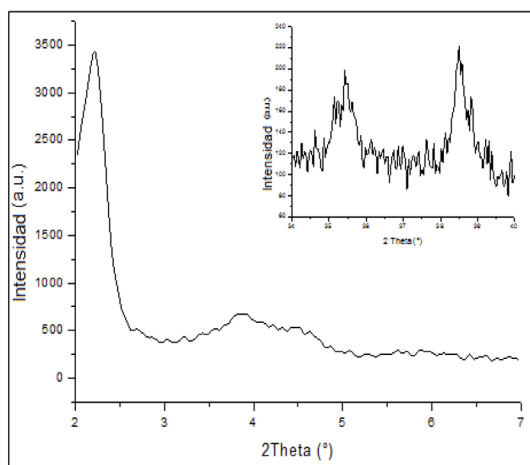


Figura 1. Patrón XRD de la muestra Cu-MCM-41.

El contenido final de Cu en la muestra Cu-MCM-41, determinado por Espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) fue de 3,46 % p/p de Cu.

De las medidas de adsorción de N_2 , se observa que el material presentó una elevada área específica, 1282 m^2/g , característica de este tipo de materiales. Es importante contrastar dicho valor con el área específica obtenida de 1359 m^2/g para la matriz de silicio (MCM-41) sin cobre.

En cuanto al diámetro de poro de este material, su valor estimativo es de 2,7 nm, esperándose además la presencia de mesoporosidad secundaria originada por el método de síntesis empleado.

El espectro UV-Vis-RD del catalizador, el cual puede ser observado en la Figura 2, fue llevado a cabo en orden de comprender el ambiente de coordinación de las especies de Cu. El perfil correspondiente muestra una banda ancha entre 250-800 nm, en la cual pueden detectarse distintas zonas de absorción originadas por la presencia de las siguientes especies: (1) cationes mononucleares $Cu^{\delta+}$ incorporados en coordinación con oxígeno de la red, (2) clusters oligonucleares lineales

$[Cu^{\delta+} \dots O^{\delta-} \dots Cu^{\delta+}]_n$ depositados en el interior de los canales mesoporosos y (3) partículas de CuO segregadas de la estructura silícea (Chanquía et al., 2012).

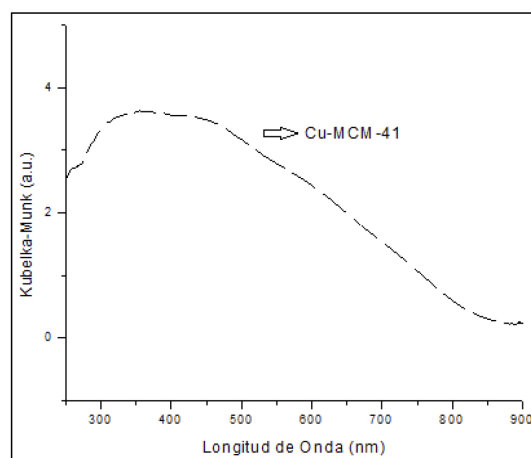


Figura 2. UV-Vis-RD de la muestra Cu-MCM-41.

La Figura 3 corresponde a las imágenes SEM de la muestra Cu-MCM-41. Puede observarse que el catalizador presenta una morfología semi-esférica en el rango de los micrómetros, con una elevada cantidad de fragmentos segregados.

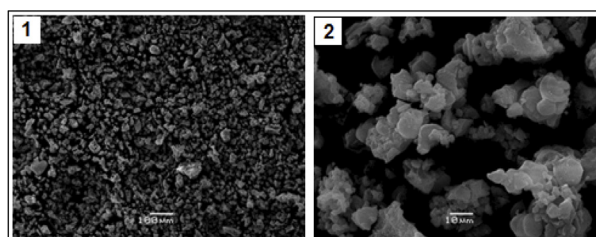


Figura 3. Imagen SEM de la muestra Cu-MCM-41.

Evaluación Catalítica

El desempeño del material Cu-MCM-41, sintetizado y caracterizado, fue evaluado en la reacción de oxidación de ácido ferúlico a vainillina, empleando peróxido

de hidrógeno como oxidante. Además, con el objetivo de aumentar el rendimiento y selectividad a producto, se emplearon dos solventes distintos, un aprótico (acetonitrilo) y otro prótico (etanol).

Al probar la reacción con acetonitrilo, fue difícil la homogeneización del sustrato en la mezcla de reacción a pesar del aumento de la temperatura. Esto dificultó el análisis de las muestras por cromatografía gaseosa, al igual que la cuantificación, ya que al retirar las muestras del medio de reacción y disminuir su temperatura, un porcentaje del sustrato agregado inicialmente precipitó en el fondo de los viales.

Al emplear etanol como solvente en relación adecuada con el sustrato, pudieron solucionarse los problemas de cuantificación observados con acetonitrilo. Para una reacción tipo, la conversión de ácido ferúlico en función del tiempo, se muestra en la Figura 4, observándose que la misma incrementa con el tiempo de reacción alcanzando un máximo de aprox. 12% para 7 horas de reacción.

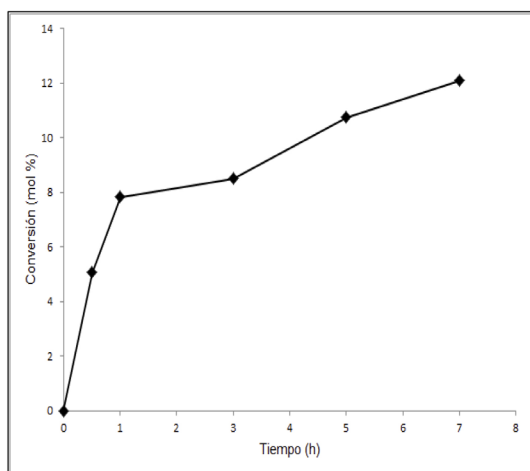


Figura 4. Conversión de ácido ferúlico en etanol en función del tiempo.

En la Figura 5 puede observarse la evolución de la selectividad y el rendimiento de la reacción a vainillina,

en función del tiempo. La selectividad disminuye en un principio con el paso de las horas hasta alcanzar un valor de 54 %, estabilizándose luego hasta finalizar la reacción. Este comportamiento responde a la aparición de productos que aún no han sido identificados. El rendimiento a vainillina, por otro lado, aumenta con el tiempo y alcanza un valor del orden de 7% a las 7 horas de reacción.

Asimismo, es necesario agregar, que se realizó una experiencia complementaria empleando la matriz de silicio (MCM-41) sin ser modificada con cobre, bajo las condiciones antes descriptas. La conversión alcanzada a las 7 horas fue de tan solo 0,07 %, lo que daría cuenta que es el cobre lo que le proporciona la actividad al catalizador.

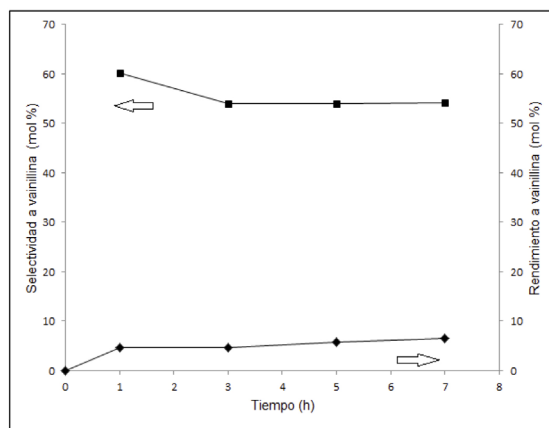


Figura 5. Rendimiento y selectividad a vainillina en etanol en función del tiempo.

La evolución del TON en función del tiempo puede observarse en la Figura 6. Con el paso de las horas, el mismo se incrementa siguiendo la tendencia del aumento de la conversión, lográndose así valores próximos a los 900 moles de sustrato convertidos por mol de cobre, lo cual estaría dando cuenta de la elevada actividad de los sitios metálicos del catalizador.

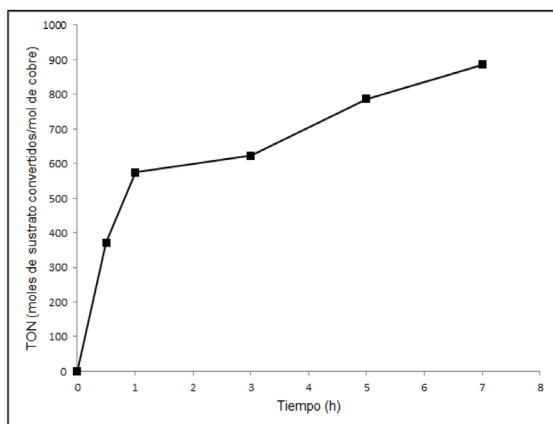


Figura 6. Turn over number en función del tiempo.

Es importante destacar, que a pesar de las mejoras introducidas por el empleo de etanol como solvente, en una relación molar 1:1 de sustrato/oxidante, pudo observarse la oxidación del solvente a etanal con un % molar inferior al 1%. Si bien dicho valor es bajo, influye consumiendo el oxidante en una reacción no deseada.

CONCLUSIONES

Se estudió la síntesis y caracterización del material Cu-MCM-41, así como también su desempeño como catalizador en la reacción de oxidación de ácido ferúlico a vainillina.

La caracterización de dicho material permitió comprobar la estructura mesoporosa del mismo, su área, contenido de cobre y la presencia de (1) cationes

mononucleares $\text{Cu}^{\delta+}$ incorporado en coordinación con oxígeno de la red, (2) clusters oligonucleares lineales $[\text{Cu}^{\delta+} \dots \text{O}^{\delta-} \dots \text{Cu}^{\delta+}]_n$ incorporados en el interior de los canales mesoporosos y (3) partículas de CuO segregadas de la estructura silícea.

Pudo comprobarse que la matriz de silicio sin contenido de cobre no presenta propiedades catalíticas, ya que empleando la misma en una reacción típica, se obtuvo una conversión de sustrato a producto deseado sólo de 0,07%.

El tamiz mesoporoso Cu-MCM-41 fue activo en la oxidación de ácido ferúlico a vainillina. Mientras que en acetonitrilo los problemas de homogeneización dificultaron la evaluación de la conversión de sustrato, en etanol la conversión observada de ácido ferúlico fue de un 12 % aprox., con 54% de selectividad a vainillina. Debido a la característica oxidante del medio, se observó la oxidación de etanol al aldehído correspondiente, lo cual implica una disminución del H_2O_2 disponible para la reacción bajo estudio impactando en el rendimiento al producto deseado.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CONICET y a la Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba por el soporte financiero, y a las señoritas Magalí López y Julieta Villareal por su contribución experimental.

REFERENCIAS

- Rodríguez - Couto, S. (2008). Exploitation of biological wastes for the production of value-added products under solid-state fermentation conditions. *J. Biotechnol.*, 3, 859–870.
- Prinsen, P. (2010). Composición química de diversos materiales lignocelulósicos de interés industrial y análisis estructural de sus ligninas. Trabajo Fin de Máster, Estudios Avanzados en Química. Capítulo 1, 1-23. Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Departamento de Biotecnología Vegetal. Sevilla.
- Panteli E., Saratsioti P., Stamatias H., Voutsas E. (2010). Solubilities of Cinnamic Acid Esters in Organic Solvents. *J. Chem. Eng. Data*, 55, 745–749.
- Kumar N., Pruthi V. (2014). Potential applications of ferulic acid from natural sources. *Biotechnology Reports*, 4, 86-93.
- Walton N.J., Mayer M.J., Narbad A. (2003). Vanillin. *Phytochemistry*, 63, 505-515
- Rivas Torres B., Aliakbarian B., Torre P., Perego P., Domínguez J. M., Zilli M., Converti A. (2009) Vanillin bioproduction from alkaline hydrolyzate of corn cob by *Escherichia coli* JM109/pBB1. *Enzyme Microb. Tech.*, 44, 154–158.
- Araújo J.D.P., Grande C.A., Rodrigues A.E. (2010). Vanillin production from lignin oxidation in a batch reactor. *Chem. Eng. Res. Des.*, 88, 1024-1032.
- Rodrigues A.E., Borges da Silva E.A., Zabkova M., Araújo J.D., Cateto C.A., Barreiro M.F., Belgacem M.N. (2009). An integrated process to produce vanillin and lignin-based polyurethanes from Kraft lignin. *Chem. Eng. Res. Des.*, 87, 1276-1292.
- Pág. Web 1: Campaña de Maíz 2013-2014, [en línea] Argentina, [citado en diciembre de 2015] Disponible en Internet en: http://www.fyo.com/especiales/maiz13-14/estadisticas_mundo.php.
- Pág. Web 2: Asociación maíz y sorgo argentina, [en línea], Argentina, [citado en diciembre de 2015] Disponible en Internet en: <http://www.maizar.org.ar/estadisticas.php>.
- Torre P., Aliakbarian B., Rivas B., Domínguez J.M., Converti A. (2008). Release of ferulic acid from corn cobs by alkaline hydrolysis. *Biochem. Eng. J.*, 40, 500–506.
- Dale B.E., Kim S. (2004). Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues. *Biomass Bioenergy*, 26, 361-375.
- Anastas P.T., Kirchhoff M.M., Williamson T.C. (2001). Catalysis as a foundational pillar of green chemistry. *Appl. Catal. A.*, 221, 3-13.
- Blasco T., Corma A., Navarro M. T., Pérez Pariente J. (1995). Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of Ti-MCM-41 Structures. *J. Catal.*, 156, 65-74.
- Morey M. S., O'Brien S., Schwarz S., Stucky G. (2000). Hydrothermal and Postsynthesis Surface Modification of Cubic, MCM-48 and Ultralarge Pore SBA-15 Mesoporous Silica with Titanium. *Chem. Mater.*, 12, 898-911.
- Casuscelli S. G., Eimer A. G., Cánepa A., Heredia A. C., Poncio C. E., Crivello M. E., Pérez C. F., Aguilar A., Herrero E. R. (2008). Ti-MCM-41 as catalyst for α -pinene oxidation. Study of the effect of Ti content and H₂O₂ addition on activity and selectivity. *Catal. Today.*, 133-135, 678-683.
- Cánepa A. L., Herrero E. R., Crivello M. E., Eimer G. A., Casuscelli S. G. (2011). H₂O₂ based α -pinene oxidation over Ti-MCM-41. A kinetic study, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 347, 1-7.
- Cánepa A. L., Chanquía C. M., Eimer G. A., Casuscelli S. G. (2013). Oxidation of olefins employing mesoporous molecular sieves modified with copper. *Appl. Catal. A-Gen.*, 462-463, 8-14.
- Chanquía C. M., Cánepa A. L., Bazán-Aguirre J., Sapag K., Rodríguez-Castellón E., Reyes P., Herrero E. R., Casuscelli S. G., Eimer G. A. (2012). Copper-containing spherical mesoporous silicates prepared by template-ion exchange: A multitechnique characterization and oxidation properties. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 151, 2-12.